UEBER DEN FARBWECHSEL UND DIE EPHEMERIE BEI DEN BLÜTEN VON HIBISCUS MUTABILIS L.

VON

J. KUIJPER.

Hibiscus mutabilis L. ist ein Strauch, der in der Stadt Medan, Insel Sumatra, Niederländisch Ost-Indien, allgemein in Gärten angepflanzt wird. Die Blüten öffnen sich während der Nacht, und sind bei Sonnenaufgang blendend weiss. Im Laufe des Vormittags ändert sich die Farbe allmählich in rosarot. Nachmittags wird sie ausgesprochen rot; zwischen 17 und 18 Uhr fangen die Blüten an sich zu schliessen; am folgenden Morgen sind die geschlossenen, verwelkten Blüten dunkelrot; die Hibiscusblumen sind also typische Eintagsblüten.

Zum besseren Verständnis der herrschenden Verhältnisse erwähne ich, dass Medan 3° nördlich vom Aequator liegt; der Tag dauert also das ganze Jahr hindurch ungefähr von 6 bis 18 Uhr. Der Temperaturverlauf ist ebenfalls sehr regelmässig, die mittlere Tagestemperatur wechselt in den verschiedenen Monaten des Jahres von 26.0° C bis 27.7° C, das mittlere monatliche Maximum von 29.5° C bis 32.2° C, das mittlere monatliche Minimum von 21.8° C bis 22.9° C.

Wenn wir uns den Farbwechsel ein wenig genauer ansehen, zeigt sich folgendes Bild, das ebenso für Blumen am Strauch wie für abgepflückte zutrifft, denn wie meine Protokolle zeigen, macht es fast keinen Unterschied, ob

die Blüten am Strauch bleiben oder nach dem Pflücken in Wasser vor ein offenes Fenster gestellt werden.

Um 4.30 Morgens, also lange vor Sonnenaufgang, haben sich die Blumen schon geöffnet, und ihre Farbe ist dann schneeweiss; bis 9 Uhr ändert sich diese fast nicht, nur werden die Ränder der äussersten Kronblätter an der Aussenseite schwach rosa angehaucht (die hiesige Form hat eine gefüllte Korolle); diese Stellen sind oft am Tage vor dem Öffnen in der Knospe schon etwas rosa verfärbt. An sonnigen Tagen fängt die Farbe um 9.30 Uhr an schwach rosa zu werden; an trüben Tagen tritt dieser Moment später ein, z.B. um 10.00, ausnahmsweise erst um 11.00. Langsam schreitet der Farbwechsel fort, die Ränder werden röter, die ganze Spreite beginnt sich zu färben; um 12 Uhr ist die Farbe meistens deutlich rosarot; sie wird allmählich immer dunkler, um 15 Uhr ist sie hellrot, um 17 Uhr meistens dunkelrot. Die Blüten fangen um diese Zeit gerade an sich ein wenig zu schliessen; um 18 Uhr sind sie vollständig geschlossen aber das eigentliche Verblühen, das sich in einem gewissen Zusammenschrumpfen äussert, geschieht erst später.

In der Literatur, die mir zur Verfügung stand, habe ich keine Angaben finden können weder über den Farbwechsel bei Hibiscus noch über den Einfluss der äusseren Umstände auf diesen Prozess.

Ueber Anthocyane selbst und ihr Entstehen im Stoffwechsel ist viel gearbeitet worden, viel mehr als über den Farbwechsel an Blumen. Es gibt zwar vereinzelte Publikationen, in denen das Vorkommen von Farbwechsel bei Blumen erwähnt und besprochen wird [1]), aber eine weitere

---

[1]) z.B. Cammerloher, Blütenbiologische Beobachtungen an den Blüten einer Bauhinia, Bul. Facult. de Stinte din Cernauti, Bd. III, 1929. H. Winkler, Farbwechsel bei Helicteres isora, Engl. Bot. Jahrb., Bd. 38, 1906, S. 254.

Untersuchung dieses Phänomens hat meistens nicht statt gefunden; in andern Fällen ist die Ephemerie der Blüten die Hauptsache u.s.w. Die meisten Anhaltspunkte für das, was mich am Farbwechsel interessierte, fand ich in der ausführlichen Abhandlung von Noack [1]) über den Anthocyanstoffwechsel bei *Polygonum* und *Paeonia*.

Die Fragen, die ich mir stellte, waren folgende, erstens: wie wird der Farbumschlag der Blüte von äusseren Faktoren beeinflusst, zweitens: um welche Stoffe handelt es sich beim Farbumschlag von Hibiscus. Während meiner Versuche drängte sich dazu noch die Frage auf, von welchen Faktoren das Öffnen und Schliessen der Blüten beherrscht wird.

Orientierende Versuche.

In erster Linie sollte also die Frage gelöst werden, ob das Licht oder die Temperatur den Prozess am meisten beeinflusst.

Als Beispiel von mehreren Versuchen seien die folgenden erwähnt: 22/5/'30 Zwei Blüten um 7 Uhr in Wasser gestellt: I. vor dem offenen Fenster; II. in der Ecke des Zimmers, weit vom Fenster entfernt.

	I	II
9.35	Ränder leicht rosa	weiss
10.40	ganz rosa	fängt an sich rosa zu verfärben
12.00	rosa rot	rosa

27/5/'30 Zwei Blüten um 8 Uhr ins Wasser gestellt; I. vor dem offnen Fenster. II. im dunklen Schrank im Laboratorium.

---

[1]) Kurt Noack, Untersuchungen über den Anthocyanstoffwechsel auf Grund der chemischen Eigenschaften der Anthocyangruppe, Zeitschr. f. Botanik, 10er Jrg., 1918, S. 561.

	I	II
10.10	Ränder etwas rosa gefärbt	weiss
10.40	etwas weiter fortgeschritten	weiss
11.30	ganz rosa	äussere Blätter rosa, die übrigen weiss
12.00	rosa rot	ganz schwach rosa
15.10	rot	rosa rot
16.30	dunkelrot	rot

Zuerst schien es mir, dass wirklich das Licht einen starken Einfluss ausübe; die im Dunkeln gehaltenen Blüten verfärben sich etwas später als die ins Licht gestellten. Es war mir jedoch aufgefallen, dass am Strauch, den ich täglich aus meinem Zimmer beobachten konnte, die Blüten um 12 Uhr an verschiedenen Tagen ziemlich grosse Unterschiede in ihrer Färbung zeigten; auch wenn der Morgen ziemlich hell gewesen war, ja sogar wenn während der ersten Stunden Sonnenschein vorgeherrscht hatte und erst nach 10 Uhr z.B. Bewölkung eintrat, waren die Blüten um 12 Uhr bisweilen nur blass rosa und nicht rosarot wie an anderen Tagen. Es schien mir, dass speziell an kühlen Tagen die Farbe weniger dunkel sei; dies führte mich zum Schlusse, dass man die Verschiedenheit der Färbung vielleicht mehr der Temperatur als dem Licht zuschreiben müsse und dass daher der Unterschied, den ich in den erwähnten Versuchen festgestellt hatte, darauf zurückzuführen sei, dass im Inneren des Laboratoriums und im Schrank die Temperatur etwas niedriger war als am offenen Fenster, was sich auch tatsächlich nachweisen liess.

Weil die Verfärbung, wie sie in den oben beschriebenen Versuchen bei vor das Fenster gestellten Blüten, also im Lichte und bei natürlichen Temperatur-Verhältnissen, vor sich ging, mit der bei Blüten am Strauch beobachteten fast genau übereinstimmte, habe ich für die weiteren Versuche meistens die letzteren als Kontrolle benutzt.

Einfluss der Temperatur auf den Farbwechsel.

a. bei geöffneten Blüten.

Einige vorläufige Beobachtungen gaben folgendes Resultat:

18/6-'30 Zwei weisse Blüten um 8 Uhr in Flaschen gestellt; I. im dunkeln Schrank im Laboratoriumszimmer; II. in einem einfachen Eisschrank (im dunklen):

8.15	weiss	26° C	weiss	21° C
11.00	blass rosa	28° C	weiss	20.5° C
12.00	rosarot	28° C	blass rosa	22° C
15.00	rosarot	29° C	rot	25° C

Die Temperatur im Eisschrank wirkte also im Anfang hemmend auf den Farbumschlag; im Schrank im Laboratorium bleibt die Temperatur in den Tropen immer ein wenig niedriger als im Freien oder vor dem offenen Fenster; es war also sehr wahrscheinlich, dass die Unterschiede, die ich in den schon erwähnten Versuchen am 22en und 27en Mai beobachtete nicht dem Einflusse des Lichtes sondern dem der Temperatur zugeschrieben werden mussten.

19/6-'30 — 4 Blüten um 7 Uhr gepflückt; 2 wurden in Flaschen in einem Glaszylinder vor das Fenster gestellt (I); 2 ebenso in einem Glaszylinder vor das Fenster, aber diesem Zylinder wurde schmelzendes Eis zugesetzt (II).

	I		II	
10.10	hell rosa	27° C	weiss	18° C
11.30	rosa	28° C	weiss, rosa Flecken	18° C
12.00	dasselbe	29° C	dasselbe	18° C
15.00	rot	—	einige Kronblätter weiss, einige rosa. Die Blätter, die am weitesten vom Eis entfernt sind, rot	23° C

Auch im Lichte hemmt also niedere Temperatur den Prozess des Farbumschlages. In weiteren Versuchen wurde die Temperatur bestimmt bei der die Blütenfarbe den

ganzen Tag vollkommen weiss bleibt; für diese Versuche wurde ein einfacher Eisthermostat gebraucht, der es ermöglichte Temperaturen von 11 bis 12° C zu erreichen. Es hat im allgemeinen keinen Zweck viel länger als 24 Stunden mit den Blumen zu experimentieren, weil sie am Morgen des folgenden Tages normaler Weise zu Grunde gehen; doch konnten auch über das Verblühen einige interessante Beobachtungen gemacht werden, die später besprochen werden sollen.

An auf einander folgenden Tagen wurden Versuche bei verschieden Temperaturen vorgenommen; einige Vorversuche hatten mir gezeigt, dass die Blüten, welche an verschiedenen Tagen gepflückt worden waren, denselben Typus der Verfärbung zeigten; es war also nicht notwendig verschiedene Temperaturen zu untersuchen an Blüten, welche am gleichen Tage gepflückt waren. Diese Beobachtung erleichterte das Experimentieren sehr.

Folgende Tabelle zeigt den Einfluss verschiedener Temperaturen.

Stunde	Temp. Farbe	Temp. Farbe	Temp. Farbe	Temp. Farbe
8.00	22.5 weiss	20.5 weiss	20.0 weiss	18.0 weiss
9.00	—	—	18.0 weiss	15.0 weiss
10.00	—	18.0 weiss	—	14.5 weiss
11.00	21.5 blass rosa	—	—	14.0 weiss
12.00	22.5 blass rosa	19.0 weiss	17.0 weiss	14.5 weiss
15.00	22.0 rosa rot	19.0 beginnende rosa Verfärb.	17.5 Spuren rosa	16.0 weiss
16.00	—	—	—	14.0 weiss
17.00	21.0 rosa rot	19.5 schwach rosa	17.5 ganz blass rosa	14.5 weiss
folgend. Morgen	2.10 rot	21.0 rot	19.0 rot	16.0 äussere Blätter rosa rot, innere blass rosa

Aus dieser Tabelle geht deutlich hervor, dass niedere Temperaturen den Prozess der Verfärbung hemmen; je niedriger die Temperatur desto stärker diese Hemmung; 16° C stellt annäherend die Grenze dar, unter welcher die Farbe tagsüber weiss bleibt. Es ist mir nicht gelungen die vollkommen verblühten Blumen ganz weiss zu erhalten; am Ende zeigte sich immer ein rötlicher Anflug auf den äusseren Blumenblättern. Wahrscheinlich war der Prozess schon am Tage vor dem Aufblühen im Gange.

b. bei Knospen und den sich daraus entwickelnden Blüten.

Dass die Temperaturverhältnisse am Tage, welcher dem Aufblühen vorangeht, einen Einfluss auf die Vorgänge in der Blüte ausüben, zeigt folgender Versuch.

An dem Sichtbarwerden der weissen Krone zwischen den aufgeschlitzten Kelchblättern kann man schon am Morgen des Tages vor dem Aufblühen feststellen, welche Knospen sich am folgenden Tage öffnen werden. Ich stellte 3 Knospen, welche sich 24 Stunden später öffnen mussten, in den Eisthermostat bei 14—15° C. Die erste wurde um 11 Uhr im Laboratoriumszimmer vor das Fenster gestellt, die zweite um 15 Uhr, die dritte um 17 Uhr.

Die Blüten öffneten sich am folgenden Morgen, obwohl sich die Blumenblätter nicht in üblicher Weise vollständig streckten; sie blieben ein wenig zerknittert und zwar umso mehr je später sie dem Einfluss der niedrigen Temperatur entzogen worden waren.

Um 8 Uhr am Tage des normalen Aufblühens hatten sich also alle drei geöffnet; die Farbe war weiss; um 12 Uhr war deutlich zu schen, dass allmählich Verfärbung eintrat, doch später als bei normalen Blüten. Bei den Blüten, welche bis 11 und 15 Uhr im Eisschrank geblieben waren, war die Aussenseite dann schon rosa, die inneren Blätter behielten ihre weisse Farbe doch mit einem Stich ins rötliche;

die Blüte von 17 Uhr zeigte deutlich die schwächste Färbung.

Um 15 Uhr war die Blüte von 11 Uhr rot, die von 15 Uhr rosarot und die von 17 Uhr zeigte nur in den äusseren Blättern eine deutliche rosa Färbung, die inneren waren ganz blass rot. Abends 20 Uhr waren alle Blüten rot und geschlossen. Die niedrige Temperatur vom Vortage hemmt also die Verfärbung bei normaler Temperatur, und zwar umso mehr je länger sie einwirkt; das gleiche gilt für den Einfluss auf die Streckung der Blumenblätter.

Knospen, die 24 Stunden bei 15° C gehalten werden, öffnen sich nicht mehr, wie mich ein Versuch vom 4. Oktober lehrte; als ich die Temperatur darnach allmählich auf 22° steigen liess, änderte sich die Farbe zwar in rot, ohne dass sich jedoch die Knospen öffneten.

Einfluss von Licht und Dunkelheit auf die Knospen.

Den Einfluss von Licht und Dunkel auf die Knospen hatte ich schon in einigen der vorigen Experimente untersuchen können; jetzt wurden diese Versuche fortgesetzt. Dazu wurden Knospen am Tage vor dem Aufblühen bei normaler Temperatur, also ungefähr 28° C, ins Dunkle gestellt und andere dem Lichte ausgesetzt; sie wurden auch am nächsten Tage so gehalten; letztere verhielten sich ganz wie die Blüten am Strauch, die ersteren öffneten sich zwar normal, aber die Farbe war um 7.30 schon blass rot; um 11.30 waren sie rot bis rosarot und hatten sich geschlossen. Um 15 Uhr waren die, welche fortwährend dem Lichte ausgesetzt gewesen waren, noch ganz offen, und blieben so bis 18.00. Verdunkelung der Knospen hat also früher eintretende Verfärbung und schnelleres Verblühen, man möchte sagen „Altern", zur Folge.

Macht man denselben Versuch nur mit der Aenderung, dass die tagsüber im Dunkeln behaltenen Knospen abends so gestellt werden, dass sie am folgenden Morgen im Lichte stehen, dann sieht man, dass sie sich normal öffnen,

mit weisser Farbe. Beleuchtung am Tage vor dem Blühen ist also nicht notwendig um das Öffnen auszulösen. [1])

Umso merkwürdiger ist aber eine andere Folge der Verdunklung, nämlich dass Blüten, deren Knospen verschieden lange Zeit im Dunkeln gehalten sind, sich zu verschiedenen Zeiten schliessen. Wenn man Knospen morgens 7 Uhr am Vortage des normalen Öffnens bei normaler Temperatur, also ungefähr 28° C, dunkel stellt, und diese nach beziehungsweise 4, 8 und 10 Stunden Verdunklung, also um 11, 15 und 17 Uhr wieder dem Licht aussetzt, so öffnen sie sich normal mit weisser Farbe. Aber dann treten Unterschiede auf, wie folgende Tabelle zeigt:

Tageszeit am folgenden Tage	Verdunklung der Knospe beendigt um					
	11 Uhr		15 Uhr		17 Uhr	
	Farbe	Zustand	Farbe	Zustand	Farbe	Zustand
10.00	fast weiss	offen	Spuren rosa	offen	rosa	offen
12.00	blass rosa	offen	rosa	offen	blass rot	offen
14.30	rosa	offen	rosarot	halb geschlossen	rot	fast geschlossen
16.00	rosarot	fast offen	rot	geschlossen	dunkelrot	geschlossen
17.00	blass rot	beginnendes Schliessen	—	—	—	—

Eine Knospe, die im Lichte gehalten wird, zeigt genau dasselbe wie die um 11 Uhr ins Licht gestellte Knospe, nur ist die Färbung ein wenig stärker. Die Schlussfolgerung die aus diesem Versuche gezogen werden muss, kann nur die sein, dass Verdunklung der Knospe das Schliessen

[1]) Es liegt hier also ein andrer Fall vor als bei den von v. d. Pijl in Tropische Natuur, Jrg. 19, 1930, S. 161 beschriebenen Blüten wo Beleuchtung am Vortage für das Öffnen notwendig ist.

der Blume am folgenden Tage beschleunigt; je länger diese dauert umso schneller erfolgt das Verblühen. Die Verfärbung wird gleichfalls ein wenig verstärkt.

Dies scheint mir ein interssantes Verhalten zu sein; es zeigt sich hier ein gewisser Zusammenhang zwischen Schliessen (Hyponastie oder Altern) und Verfärbung.

Einfluss der Temperatur und Beleuchtung auf das Schliessen der Blüten.

Neben diesen Beobachtungen an Knospen machte ich auch solche an Blüten, um den kombinierten Einfluss von Temperatur und Licht zu studieren.

Bei normaler Tropentemperatur schliessen sich die Blüten, wenn sie am Strauch oder abgepflückt in Wasser dem Lichte ausgesetzt sind, wie schon erwähnt zwischen 17 und 18 Uhr.

Im Dunkeln jedoch schliessen sie sich bei normaler Temperatur schon um 15 Uhr. Erniedrigt man aber die Temperatur, dann bekommt man folgendes Bild:

Temperatur tagsüber	Zustand der Blüte um 15 Uhr
24 °C	geschlossen
22 °C	"
20 °C	"
22 °C	geöffnet
21 °C	"
20.5° C	"
19 °C	"
18 °C	"
17.5° C	"
17 °C	"
15.5° C	"
14.5° C	"

Daraus folgt, dass Dunkelheit bei Temperaturen von normal bis ungefähr 22—20° C das Verblühen, oder, besser gesagt das Auftreten der Hyponastie, beschleunigt. Wird die Temperatur niedriger als 20°, dann tritt diese durch Verdunklung ausgelöste Hyponastie jedoch nicht in Erscheinung. Niedrige Temperatur kann das Verblühen sogar über die Grenzen des normalen hinaus verschieben, wie folgende Tabelle zeigt.

Temperatur und Zustand der Blüte.

Um 17 Uhr		Nächsten Morgen 8 Uhr	
28°	rot geschlossen (normal)	26°	rot, geschlossen
21°	rosa, geöffnet	21°	rot, "
19°	rosa, "	21°	rot, "
18°	weiss, "	19°	rosarot, geöffnet
17.5°	blassrosa, "	20°	rot, geschlossen
17°	weiss, "	18°	blassrosa, halb geöffnet
17°	weiss, "	19.5°	rot, geschlossen
17°	blassrosa, "	18°	rosa, halb geöffnet
15.5°	weiss "	18°	blassrosa, geöffnet
14.5°	weiss, "	16°	weiss, geöffnet

Die Tabelle hat also nur Bezug auf Blüten, die verdunkelt sind. Ich möchte daran erinnern, dass sich die Blüte, wenn die Temperatur normal ist, im Dunkeln schon um 15 Uhr schliesst, während eine ins Licht gestellte Blüte oder Blüten am Strauch bei normaler Temperatur gegen 18 Uhr verblühen. Wenn die Temperatur am Tage des Blühens unter 20° gehalten wird, ist die Farbe um 17 Uhr noch fast unverändert und die Blüten haben sich nicht geschlossen; während der Nacht stieg die Temperatur immer ein wenig im Thermostat, trotzdem darf geschlossen werden, dass unter 16 oder 17° C die Blüten geöffnet bleiben.

Die Hyponastie und der Farbumschlag reagieren also ungefähr in derselben Weise auf die Temperatur. Die

Fähigkeit zum Schliessen und zur Verfärbung verschwindet jedoch nicht; setzt man die weissen oder rosafarbigen noch geöffneten Blüten am zweiten Tage dem Licht und normaler Temperatur aus, so schliessen sie sich und werden in einigen Stunden dunkelrot.

Einfluss der relativen Feuchtigkeit.

Um den Einfluss der relativen Feuchtigkeit zu ermitteln, wurden Blüten im Lichte im Exsiccator über Schwefelsäure gestellt; um 10.30 waren diese im Exsiccator stärker gefärbt als frei im Zimmer stehende; der Unterschied ist bis 12.00 zu beobachten; allmählich wird er geringer.

Am 25en August wurden Knospen in derselben Weise behandelt. Am nächsten Morgen öffneten sie sich, ohne dass sich jedoch die Blumenblätter vollständig streckten; die Blüten im Exsiccator waren um 8 Uhr schon mit roten Rändern versehen; um 11 Uhr waren sie deutlich rosarot, während die normal gehaltenen nur blass rosa waren.

Diese Versuche wurden dann abgebrochen, weil es schwierig war mit den hiesigen Mitteln die verschiedenen Aussenfaktoren genügend konstant zu halten; die Anzahl Versuche genügt nicht um sich ein gutes Bild zu machen von der Weise, in welcher die Blüte auf Trockenheit reagiert. Es drängt sich z.B. die Frage auf, ob vielleicht die grössere Verdunstung das aktive Agens sei; dann würde sich die weitere Frage erheben, ob im Freien bei höherer Temperatur grössere Verdunstung, also schnelleres Verfärben auftrete, bei niedrigerer Temperatur dagegen das entgegengesetzte? Solche Fragen regen zu weiteren Untersuchungen an; deshalb erwähne ich hier diese wenigen Versuche.

Jetzt wende ich mich der zweiten Frage zu: um welche Stoffe handelt es sich beim Farbwechsel.

Es lag nicht in meiner Absicht, rein chemische Unter-

suchungen darüber anzustellen; ich habe mich darauf beschränkt, zu untersuchen, ob genügende Gründe vorliegen, um zu entscheiden, ob es sich beim Hibiscus um ähnliche Umsetzungen und Stoffe handelt wie sie von Noack bei *Polygonum* und *Paeonien* gefunden worden sind, also um Anthocyanine und Anthocyanidine.

Noack stützt sich auf die Arbeiten von Willstätter und die seiner Schüler. Kurz gefasst ist das Resultat dieser Studien, dass die roten Anthocyan-Farbstoffe Glycoside darstellen, die sich durch Hydrolyse spalten in zuckerfreie Stoffe. Die Glucoside nennt Willstätter Anthocyanine, die zuckerfreien Verbindungen Anthocyanidine. Die Cyanine sind löslicher in Wasser als in Amylalkohol, die Cyanidine dagegen löslicher in Amylalkohol als in Wasser. Der Farbstoff ist zu betrachten als Reduktionstufe von farblosen flavonartigen Verbindungen; Cyanine und Cyanidine können sich isomerisieren zu farblosen Verbindungen.

Das Material wurde vorbereitet, wie es Willstätter und Noack beschreiben. Die Blumenblätter wurden mit Sand zerrieben unter Zufügung von ungefähr dem doppelten Gewichte an 1 n. H_2SO_4 (5 %). Viel Schwierigkeit verursachte der starke Schleimgehalt des zerriebenen Materials, wodurch das Absaugen sehr lange dauerte und man nur kleine Quantitäten Filtrat bekam. Auch das Ausschütteln mit Amylalkohol wurde durch die Schleimmassen sehr schwierig; der Alkohol schied sich sehr langsam ab vom Schleim, aber auch der wässerige Teil wurde teilweise oft lange im Schleim zurückgehalten. Erwärmung während einer Minute wirkte günstig, aber mit dieser Erwärmung setzte auch die Hydrolyse ein, sodass dieses Mittel nur anzuwenden war, wenn es sich nicht darum handelte die Färbung vor der Hydrolyse genau zu kennen. Das schnelle Auftreten der Hydrolyse war auch der Grund dass keine stärkere Säure als 1 n. H_2SO_4 gebraucht werden konnte.

Wenn weisse, eben geöffnete Blüten untersucht wurden, stellte sich folgendes heraus:

Der abgesaugte Extrakt hat eine schmutzig gelbgrünlichbraune Farbe. Wird er mit Amyl ausgeschüttelt, so bleibt der Amylalkohol fast farblos, höchstens etwas gelblich, der wässerige, also saure Teil, behält die schmutzige gelblichbraune Farbe.

Wird 15 Min. bei 100° C hydrolysiert nach Zusetzung von 5 Tropfen HCl, so wird die Farbe des Amyl-teiles etwas stärker und etwas gelblicher; der Farbstoff wird nicht ausgewaschen durch Säure oder Wasser; der wässerige Teil bekommt einen gelblichen Ton; der Farbstoff geht beim Ausschütteln fast ganz ins Amyl über. Es gibt also in den weissen Blüten keine Verbindung, die durch Hydrolyse zu Cyanidin umgebildet wird, also kein Cyanin. Die Farbe und ihr Verhalten Amyl gegenüber deutet auf flavonartige Stoffe; auch die Reaktion mit $FeCl_3$ wie sie von Noack l.c. S. 566 beschrieben wird, weist darauf hin.

Das schwache Zunehmen der gelblichen Farbe nach der Hydrolyse spricht auch für flavonartige Stoffe, denn wie Haas und Hill in Introduction to the chemistry of plant products, Seite 333, erwähnen, ist es charakteristisch für Anthoxanthine, welche die Flavone und Xanthone umfassen, dass der zuckerfreie Stoff im allgemeinen einen gelberen Farbton hat als das Glykosid.

Es muss an dieser Stelle noch erwähnt werden, dass weisse Blüten in siedendem Wasser einen hellen buttergelben Farbstoff abgeben; oft findet man diesen gelben Farbton auch im hydrolysierten Extrakt von schon verfärbten Blüten wieder; daher hat man bei diesen Extrakten immer mit Mischfarben zu tun, deren Grundfarbe mehr oder weniger gelblich ist.

Nachdem wir uns hiemit orientiert haben über den Farbstoff, der am Anfang des Prozesses in den Blumen aufzufinden ist, wenden wir uns jetzt dem Endprodukte

zu. Dazu zerrieb ich in derselben Weise die dunkelroten geschlossenen Blüten, wie sie am folgenden Morgen an der Pflanze gefunden werden. Ausschütteln des Extraktes gab durchschnittlich eine sehr schwach violettrot gefärbte Amylschicht, das eine Mal war die Färbung deutlich, das andre Mal war die Schicht fast farblos. Auch nach dem Auswaschen mit Wasser blieb bisweilen eine sehr schwache Färbung; vielleicht rührt diese von vorhandenen Cyanidinen her. Der schön hellrote saure Teil wurde hydrolysiert; bei weitem der grösste Teil ging danach in Amyl über, aber der saure Teil behält doch eine schwache, jedoch deutlich orangerote Färbung.

Die Rotfärbung des Amyls deutet auf Cyanine im sauren Teil; die Hydrolyse macht ja die rote Farbe löslich in Amyl. Die Mischfarbe, die im sauren Teil bleibt, von schwach rot mit gelbbraun, tritt fast immer auf, wenn man mit diesen Blüten in verschiedenen Stadien der Verfärbung arbeitet; neben dem Anthocyan gibt es also wahrscheinlich noch flavonartige Stoffe. Bei Blüten, in denen die weisse Farbe vorherrscht, z.B. Blüten, die eben etwas rosa sind, findet man diese ziemlich hell-gelbbraune Farbe sehr deutlich; sie geht nur teilweise ins Amyl über. Bei rein weissen Blüten geht wie oben gesagt nach der Hydrolyse fast der ganze Farbstoff ins Amyl über; es tritt also offenbar eine Zwischenstufe in den Chromogenen auf während der Umbildung in Anthocyan.

Auch die anderen von Noack genannten Reaktionen, z.B. mit Soda, deuten auf Anthocyan hin.

Noack fand, dass die farblosen Chromogene durch Reduktion zu Anthocyan umgebildet werden konnten; auch bei Hibiscus trifft dies zu. Der Extrakt aus weissen Blüten wurde reduziert mit Zn - Staub und Mg - Band unter Kühlung; dies gab direct eine rote Färbung; nach der Hydrolyse wurde die Farbe schön dunkelrot und ging ins Amyl über.

Es ist also deutlich, dass die weissen Blüten ein flavonartiges Chromogen enthalten, das durch Reduktion in Anthocyan über zu führen ist. Wie ich oben schon erwähnte, gibt die weisse Blüte in siedendem Wasser einen buttergelben Farbstoff ab; auch dieser lieferte durch Reduktion in der oben erwähnten Weise eine ganz blassrote Farbe.

Ich suchte dann den Prozess während der Zwischenstufen der Verfärbung zu verfolgen. Dazu wurden Blüten zu verschiedenen Zeiten des Tages untersucht.

Folgende Tabelle zeigt die Resultate in übersichtlicher Weise:

Zeit	Farbe der Blüte	Farbe des Amyls vor Hydrolyse	Farbe des Amyls nach Hydrolyse	Farbe des sauren Teils vor Hydrolyse	Farbe des sauren Teils nach Hydrolyse
8.00	weiss	fast farblos, Stich ins gelbliche	schwach gelbl.	gelblichbraun	fast farblos
10.45	blass rosa	—	blass gelblich braun, rosa Anflug	—	gelblichbraun, etwas rotviolett
11.30	rosa	Spuren gelb	gelblichbraun, etwas rotviolett	gelblichbraun, Spuren violett	blass gelbl. braun, roter Anflug
15.00	rosarot	blass gelb Spuren rot	gelb orangerot	rot	gelbl. braun mit etwas violettrot
17.00	rot	Spuren rot	orangerot	rot	gelbl. braun etwas violettrot
20.00	rot	Spuren rot	violettrot	rot	orange gelbbraun

Mit dem „sauren Teil" ist der saure Extrakt nach dem Ausschütten mit Amyl gemeint; gelblich braun bedeutet immer eine schmutzig gelbbraune Farbe.

Vor der Hydrolyse findet man im Amylalkohol also

höchstens Spuren einer roten Farbe; wenn man diese auf Anthocyanidine zurückführen will, so ist jedenfalls deren Menge äusserst gering. Ich wage aber nicht zu entscheiden, ob wirklich Cyanidin vorliegt; die Färbung tritt nicht konstant auf; es wäre auch möglich, dass bei 30° C schon eine geringe Hydrolyse auftritt. Bis 15 Uhr bleibt auch nach der Hydrolyse die Färbung des Amylalkohols sehr schwach rot; auch um 15 und 17 Uhr deutet der orange Farbton hauptsächlich auf flavonartige Stoffe, aber dann ist doch schon Cyanin vorhanden, denn nach hydrolytischer Spaltung wird eine schwache rote Farbe an Amyl abgegeben, was auf Cyanidin hinweist.

Auch die rote Farbe des sauren Teiles nach dem Ausschütteln vor der Hydrolyse weist darauf hin. Nach der Hydrolyse ist dieser Teil jedoch nie farblos, immer treten noch Mischfarben auf, die auf Oxydationsstufen des roten Farbstoffes hindeuten. Proben von 20 Uhr zeigen die Mischfarben in Amyl vor und nach der Hydrolyse sehr schwach; die violettrote Farbe fängt an reiner zu werden, bleibt aber schwach; in den vollständig verblühten Blumen am nächsten Morgen ist der amylalkoholische Teil frei von flavonartigen Verfärbungen. Der saure Rest nach Hydrolyse und Ausschütteln ist dann aber stark orange gelbbraun. Ich glaube meinen Eindruck des Prozesses in folgender Weise zusammenfassen zu können: anfänglich herrschen Flavonfärbungen und Reaktionen vor; allmählich deuten die Färbungen auf Cyanidin und ein andres Chromogen hin, das sich einigermassen unterscheidet von den ursprünglichen flavonartigen Substanzen; am Ende ist Flavon ganz verschwunden, das andre Chromogen ist vorhanden, aber hauptsächlich findet man Cyanin; vielleicht auch Spuren von Cyanidin, doch bleibt dies fraglich. Ich sage absichtlich „Eindruck" weil es sich handelt um Schätzungen von Farbtönen, die immer kleine Unterschiede zeigen; fast nie bekommt man genau dieselbe Farbe, was

wohl die Folge davon sein mag, dass das unsprüngliche Material nicht genau dieselbe Beschaffenheit hat, dadurch dass z.B. das Zerreiben und Absaugen nicht vollständig übereinstimmt.

Ich habe mich noch gefragt ob bei niederer Temperatur, wenn die Farbe sich fast nicht ändert, vielleicht doch schon Umbildung der Chromogene auftrete. Anlass zu diesem Gedanken gab unter anderem, dass eine Blüte, die 24 Stunden bei 15° C gehalten wird, und am folgenden Morgen noch ungefähr weiss oder schwach rosa ist, sich dann bei normaler Temperatur schnell rot färbt und sich schliesst. Ist die Verfärbung dann schon vorbereitet?

Es zeigt sich jedoch, dass man genau dieselben Färbungen bekommt wie bei einer Blüte, die bei normaler Temperatur die übereinstimmende Farbe zeigt; also die niedrige Temperatur hemmt den Chemismus offenbar in derselben Weise wie den sichtbar auftretenden Farbumschlag. Weshalb der Farbwechsel bei solchen Blüten so schnell vor sich geht, kann ich noch nicht erklären.

Zusammenfassung.

Hibiscus mutabilis L. ist ein typischer Eintagsblütler. Die Blüten öffnen sich unter tropischen Umständen (3° nördl. Br.) ungefähr um 4 Uhr Nachts; bis 9 Uhr bleiben sie weiss, dann fangen sie allmählig an sich zu verfärben bis sie um 17 Uhr rot sind. Um diese Zeit beginnen sie sich zu schliessen; am nächsten Morgen sind sie dunkelrot und verblüht.

Erniedrigung der Temperatur hemmt den Farbumschlag sowohl im Lichte als bei Dunkelheit, je niedriger die Temperatur umso grösser die Hemmung. Bei 14—15° C bleiben die Blüten weiss oder schwach rosa bis zum folgenden Morgen. Verdunkelung beschleunigt die Hyponastie, die zum Schliessen führt; niedere Temperatur wirkt entgegengesetzt; bei 20° C bleiben die Blüten im Dunkeln den

ganzen Tag geöffnet; bei 15—17° sind sie auch am nächsten Morgen noch nicht geschlossen. Das Verdunkeln hat nur einen untergeordneten Einfluss auf den Farbumschlag.

Dieses Resultat steht im Gegensatze zum Befunde von Noack; bei der von ihm untersuchten Umsetzung der Chromogene wirkte das Licht stärker als die Temperatur.

Wenn die *Knospen* am Tage vor dem Blühen niederer Temperatur ausgesetzt werden, wird die Verfärbung der Blüten gehemmt; und zwar umsomehr je länger die Einwirkung dauerte. Auch auf die Streckung der Blumenblätter wirkt niedere Temperatur hemmend.

Verdunkelung der Knospen bei normaler Temperatur beschleunigt den Farbwechsel und ebenso das Schliessen, auch wenn die Blüten im Dunkeln gehalten werden. Das Öffnen wird nicht von der Verdunkelung beeinflusst.

Verdunkelung der Knospen beschleunigt, selbst wenn die Blüten nachher dem Lichte ausgesetzt werden, das Schliessen, d.h. das Verblühen.

Die weissen Blüten enthalten einen flavonartigen Farbstoff, der durch künstliche Reduktion Anthocyanin liefert. Auch in der lebenden Blüte findet dieser Prozess statt; allmählich entsteht Anthocyanin, wie die Hydrolyse zu Anthocyanidin zeigt. Am Tage nach dem Blühen, also in der geschlossenen dunkelroten Blüte, findet sich vielleicht ein wenig Anthocyanidin vor, weil der nicht hydrolysierte Extrakt dem Amylalkohol bisweilen eine sehr schwache rote Farbe verleiht. Die flavonartigen Farben treten dann nicht mehr auf.

Ich möchte hier den Herren Rowaan und de Groot der chemischen Abteilung der Deli Versuchstation Dank sagen für Ihre Hilfe bei der chemischen Arbeit und Dr. Frey Wyssling für das Durchnehmen des Textes.

Medan, November 1930.